

<報文>高温用形状記憶材TiPd合金の変態温度と相境界

著者	守護 嘉朗, 本間 敏夫
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	43
号	2
ページ	128-138
発行年	1988-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32929

高温用形状記憶材 TiPd 合金の変態温度と相境界

守護嘉朗* 本間敏夫**

Transformation Temperature and Phase Boundary Determination of High Temperature Shape Memory Alloy in the Ti-Pd System. By Yoshiro SHUGO and Toshio HONMA.

Effects of heat treatment on the transformation temperature and determination of phase boundary of the TiPd phase have been studied for near equiatomic TiPd alloys.

In TiPd alloys containing less than 50.0 mol% Pd, the A_s temperature increases linearly with Pd concentration within the homogeneous single region. When TiPd phase coexists with the Ti_2Pd phase, the A_s temperature does not depend on Pd concentration but only on the annealing temperature. On the other hand in TiPd alloys containing more than 50.0 mol% Pd, the A_s temperature is constant at 848 ± 5 K because of coexistence of the TiPd phase and the Ti_2Pd_3 phase, independently of composition and annealing temperature.

The TiPd phase exists at nonstoichiometric compositions at the Ti-rich side. The boundary at Pd-rich side of the TiPd phase is 50.0 mol% Pd independent of temperature below 1180 K, whereas the boundary at Ti-rich side is 49.0 mol% Pd at 973 K and gradually decreases its Pd content down to a value of 47.8 mol% Pd at 1073 K.

X-ray diffraction and density measurements suggested that the defect structure of the martensitic phase is considered to be of the substitutional-type over the nonstoichiometric composition of the TiPd phase.

(Received Oct. 5, 1987)

Keywords: Ti-Pd alloy, high temperature shape memory, martensitic transformation, transformation temperature, TiPd phase diagram, phase boundary, nonstoichiometric, defect structure.

1. 序 論

等原子比 TiPd 合金は、800 K 付近の温度で B2 型母相から B19 型マルテンサイト相へ変態を起こし^{1),2)}、それに伴い形状記憶効果も示す³⁾ ことより、高温型の形状記憶材として注目を集めている。さらに、従来の TiNi 合金では高々 390 K が最高の形状回復温度で⁴⁾、形状記憶材の使用もこの温度以下に限定されているが、TiPd 合金の Pd を Ni で一部置換することによって、320~860 K の任意の形状回復温度を得ることが可能である⁵⁾。また一方、医療用の形状記憶材として TiNi 合金を使用した場合 Ni による発癌の危惧⁶⁾ があることから、TiPd 合金の Pd を Fe で一部置換して変態温度を室温付近に低下させた Ni を含まない材料⁷⁾ もまた興味が持たれている。

Ti-Pd 系における TiPd 相の存在は、Raub と Röschel¹⁾ および Eremenko と Shtepa²⁾ によっ

選鉱製錬研究所報告 第1023号 日本金属学会昭和62年秋期大会 (1987, 10. 9) にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**東北大学選鉱製錬研究所 (昭和62年7月16日逝去)

1) Raub, E.; Röschel, E.: Z. Metallkd., **59** (1968), 112.

2) Eremenko, V. N.; Shtepa, T. D.: Poroshkovaya Metallurgiya, **111** (1972), 75.

3) Matveeva, N. M.; Kovneristyi, Yu. K.; Savinov, A. S.; Sivokha, V. P.; Khachin, V. N.: J. de Phys., **C4** (1982), 249.

4) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: 選研彙, **38** (1982), 11.

5) 守護嘉朗, 矢木与志正, 本間敏夫: 日本金属学会大会概要 (1985, 10), 417.

6) 関口行雄: 形状記憶合金, (1984), 181, 産業図書.

7) 江南和幸, 関 博司, 稔野宗次: 鉄と鋼, **72** (1986), 563.

て他の TiPd 系金属間化合物と共に報告されているが、前者では 1623 K での $\text{Liq.} + \text{Ti}_3\text{Pd}_5 \rightleftharpoons \text{TiPd}$ の包晶反応、後者では 1673 K の融点まで TiPd 相が安定な相であるとしている。また、両者の状態図とも、TiPd 相は Pd 濃度 $X_{\text{Pd}}=50 \text{ mol}\%$ を中心に 6 mol% Pd の組成幅を有し、かつ、室温から 1473 K の温度まで TiPd 相の両側の相境界ともまっすぐ立ち上がっており、温度に依存していない。Donkersloot と Van Vucht⁸⁾ は高温の変態温度を有する TiAu, TiPd および TiPt 合金の高温 X 線回折を行い、非化学量論組成の TiPd 相が Pd 濃度によらず B2 型から B19 型構造への変態を起こし、変態温度については $X_{\text{Pd}}=50 \text{ mol}\%$ を境に低 Pd 濃度側でも高 Pd 濃度側でも化学量論組成値からのずれに比例して変態温度が低下すると報告している。また、江南ら⁷⁾ は、等原子比 TiPd 相のマルテンサイトが内部組織に (111)_{2H} 面の鏡面双晶を有する B19 (2H) 型構造であることを明らかにしている。

以上のように、TiPd 合金は単独または三元系の合金として基礎的な材料である。しかし、いまだ未解決の点が多々残されている。例えば、非化学量論組成幅を有する TiPd 相の変態温度の組成依存性が Ti 濃度過剰側と Pd 濃度過剰側では挙動が逆転している。この事は、マルテンサイトの内部構造の違い、あるいは、非化学量論組成における結晶格子点上の Ti 原子、Pd 原子および空孔の配列を考慮した欠陥構造等が強く組成に依存していることをうかがわせる。さらに、変態温度の熱処理依存性も未だ明らかでなく、TiPd 合金の応用上、TiPd 相の相境界の検討も含めて明確にする必要がある。

本研究では、等原子比近傍の種々の Pd 濃度の TiPd 合金を作製し、いろいろな温度で焼き鈍し処理した TiPd 合金の変態温度を示差走査熱量計によって測定し、熱処理依存性ならびに Pd 濃度依存性を明らかにすることを第一の目的にしている。また、X 線回折を用いて、TiPd 相の格子定数の測定と TiPd 相と共存する他相の同定を行うと共に、変態温度の挙動と対応させることによって TiPd 相の相境界を調べ、さらに、密度測定から上述の欠陥構造の同定を試みる。

2. 実験方法

TiPd 合金の原料には、市販の板状パラジウム (99.9%) 及びスポンジチタン (99.9%) を予めアルゴン雰囲気のアーク炉で溶解し、脱ガスしたものを使用した。それらを秤量配合して、12種の $\text{Ti}_{100-x}\text{Pd}_x$ (Pd 濃度 $X_{\text{Pd}}=44\sim 55 \text{ mol}\%$) の合金をアルゴン雰囲気のアーク炉によって溶解した。各々のインゴットは約 20 g のボタン状で、組成均一化のため 4～5 回溶解を繰り返した。その後、1273 K 熱間圧延によって 5 mm 厚の板状にした後、1373 K, 14.4 ks の均一化処理を行い、各種測定用に切断した。さらに、773～1173 K の温度範囲で焼き鈍し水焼き入れを行い、測定に供した。ここで、焼き鈍し温度と焼き鈍し時間の関係は、Table 1 に示すように、各々の温度で平衡状態に到達すると考えられる時間を選択している。作製した 12 種の合金の分析は行っていないが、溶解前後の質量差は 2～4 mg 程度で、これは 0.005～0.018 mol% に相当する。

変態温度は示差走査熱量計 (DSC) によって求めた。DSC 測定の測定温度範囲は約 300～950 K で、加熱冷却速度は 10 K/min で行った。測定は、室温から昇温しその際の吸熱

Table 1 Relationship between annealing-temperature T_q and annealing-time t_q in the TiPd alloys.

T_q/K	t_q/ks
773	138.6
873	32.4
973	21.6
1073	18
1113	14.4
1173	14.4

8) Donkersloot, H. C.; Van Vucht, J. H. N.: J. Less-Common Met., 20 (1970), 83.

ピークより A_s 温度を求め、しかるのち、降温過程における発熱ピークより M_s 温度を決定するという手順で行った。試料寸法は約 $3 \times 3 \times 2$ mm である。

TiPd 相の同定および格子定数の測定のため X 線回折を行った。X 線回折は $\text{CuK}\alpha$ を使用したデフラクトメータで、板状試料を用いて室温で行った。また、回折の走査速度は 2θ で $20^\circ/\text{min}$ である。

欠陥構造同定のための密度測定を 289 K の温度で行った。測定は 0.1 mm の銅線で吊り下げた石英かごに約 $5 \times 5 \times 10$ mm の角状試料を入れてトルエン中および大気中の質量を測定することによって、実測密度を求めた。

一般に、 $A_{1-\theta}B_{1+\theta}$ 組成の合金が非化学量論組成の AB 相（化学量論組成で単位格子に A 原子を m 個、B 原子を m 個含むとする。TiPd 相の場合は $m=2$ ）を形成した場合の計算密度 ρ_{cal} は、置換型、空孔型いずれの欠陥構造モデルの場合も次式で与えられる。

$$\rho_{cal} = [m(M_A + M_B) - \theta(M_A - M_B)] / [A_v V(1 + \beta)]$$

ここで M_A , M_B はそれぞれ A 原子, B 原子の原子量で, A_v は Avogadro 数, V は単位格子の体積である。また, β は欠陥構造に対応する因子で, 置換型のときは $\beta=0$ であり, 空孔型のときは $\beta=|\theta|/m$ である。本研究では, X 線回折で求めた各組成の単位格子の体積を上式に適用することによって置換型および空孔型欠陥構造モデルに対する密度を算出して実測密度との比較を行い, TiPd 相の欠陥構造の同定を試みた。

3. 実験結果

3.1 変態温度

Fig. 1 に TiPd 合金の A_s 温度と焼き鈍し温度 T_q の関係を示す。Pd 濃度 $X_{Pd}=51 \sim 54$ mol%

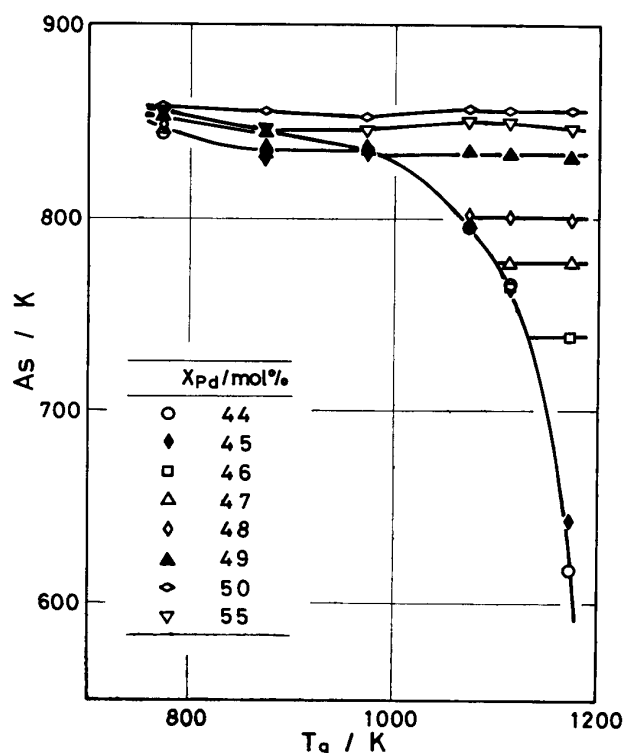


Fig. 1 Annealing-temperature T_q dependence of A_s temperature in the TiPd alloys.

の試料については, $X_{Pd}=50$ mol% の A_s 温度にはほぼ一致するため, 図示を省略した。図に示すように, $X_{Pd}=55$ mol% および $X_{Pd}=50$ mol% の試料の A_s 温度は T_q にほとんど依存しない。各々の A_s 温度は, 前者では 846 K であり, 後者では 856 K の値をとる。一方, $X_{Pd} \leq 49$ mol% の試料では, 著しい T_q 依存性が認められる。すなわち, T_q がある値より高温側では一定値を示し, かつ, その A_s 温度は Pd 濃度の減少と共に低下する。また, T_q がある値より低くなると A_s 温度は緩やかに上昇する傾向を示す。Fig. 2 には M_s 温度と焼き鈍し温度 T_q の関係を示す。 $X_{Pd} \geq 49$ mol% の試料では T_q に関係せずほぼ一定値を示すが, $X_{Pd} \geq 48$ mol% では A_s 温度と異なって, 焼き鈍し温度が高温側で一定値を示さず, 焼き鈍し温度の低下に伴い M_s 温度はなだらかな上昇を示す。

Fig. 3 は, 横軸に Pd 濃度をとって A_s 温度を整理し直し, Pd 濃度の影響を見たもの

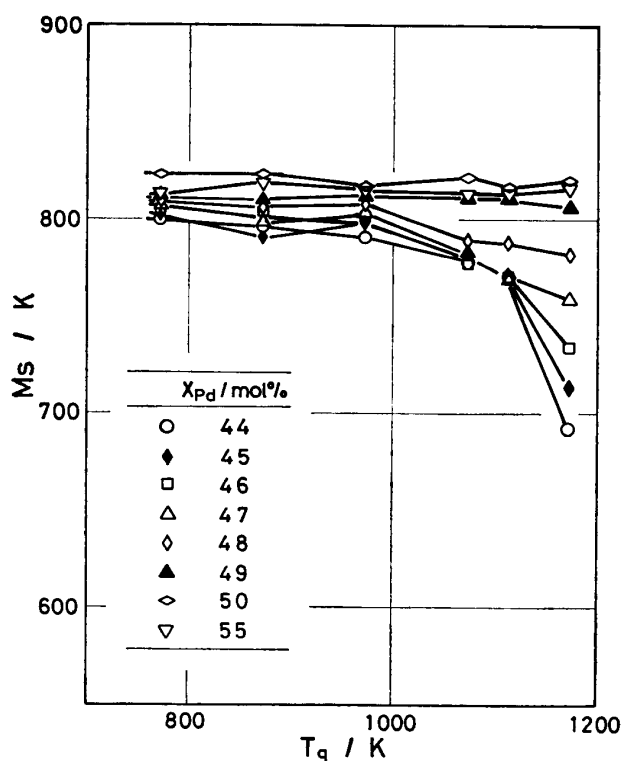


Fig. 2 Annealing-temperature T_q dependence of M_s temperature in the TiPd alloys.

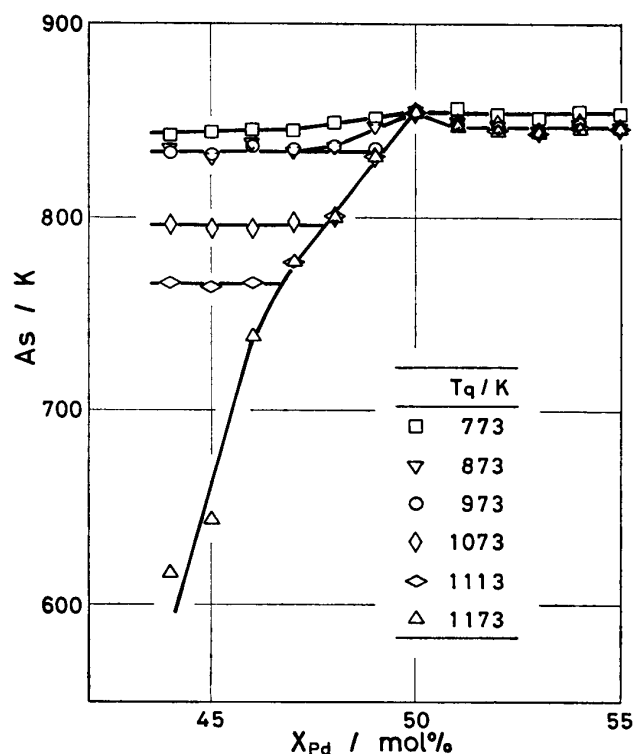


Fig. 3 Composition dependence of A_s temperature in the TiPd alloys.

である。図より明らかなように、Pd 濃度過剰側 $X_{Pd} > 50 \text{ mol}\%$ の TiPd 合金では、 $T_q = 773 \text{ K}$ と他の焼き鈍し温度の A_s 温度では約 5 K 程度の差が認められるものの、焼き鈍し温度に依存しないと見なすことができ、 $A_s = 845 \pm 5 \text{ K}$ の値をとる。一方、Ti 濃度過剰側 $X_{Pd} \leq 50 \text{ mol}\%$ では、 T_q が 1173 K の場合 A_s 温度は $1 \text{ mol}\%$ Pd 当り約 25 K の割合で Pd 濃度の減少と共に低下するが、焼き鈍し温度の低温下に伴い直線範囲が狭まり、かつ、低 Pd 濃度範囲では一定の A_s 温度を示すようになる。また、その一定の A_s 温度は焼き鈍し温度の低下に従い上昇する。しかし、焼き鈍し温度がさらに低下し、 $T_q = 873 \text{ K}$, 773 K となると一定の A_s 温度を示さなくなり、Pd 濃度の増加に従い上昇する傾向を示す。Fig. 4 は M_s 温度を Pd 濃度に対して示したものである。 A_s 温度の挙動と比較すると、特に、 $X_{Pd} < 50 \text{ mol}\%$ で M_s 温度の分布が全体的に狭まっている点が特徴的である。また、 $X_{Pd} < 50 \text{ mol}\%$ で焼き鈍し温度が $773 \text{ K} \leq T_q \leq 973 \text{ K}$ の温度範囲では M_s 温度は Pd 濃度の増加と共に上昇している。

ここで、以上述べた $X_{Pd} < 50 \text{ mol}\%$ の試料の A_s , M_s 温度については注意を要する。後述するように、状態図の関連から、DSC 測定

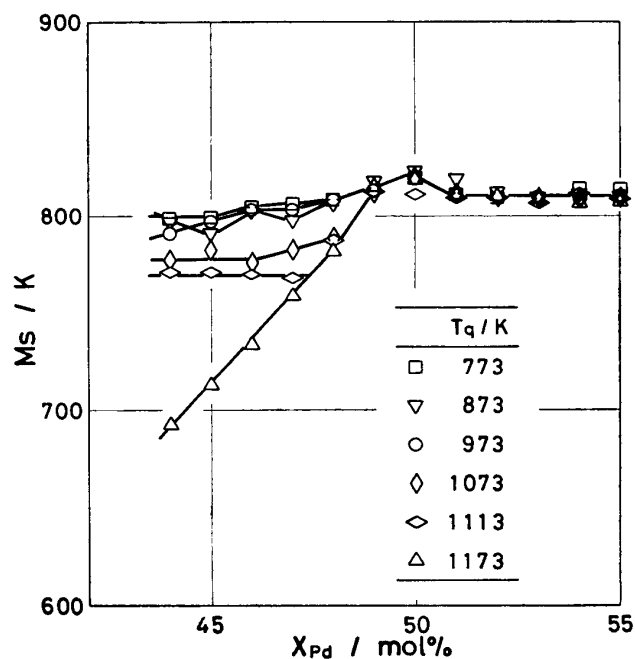


Fig. 4 Composition dependence of M_s temperature in the TiPd alloys.

では昇温過程の A_s 温度終了後, 約 950 K まで加熱して M_s 温度を求めているため, M_s 温度は測定中の焼き戻しの影響を受けているし, また, A_s 温度が高くなるような焼き戻し温度 $T_q=773$ K, 873 K のときも A_s 温度直前で焼き戻しの効果を受けていると考えられる. 従って, Fig. 1~Fig. 4 で示した変態温度は約 300 K から約 950 K の温度範囲で 10 K/min の加熱冷却速度の条件で求めたものである事を断わっておく.

3. 2 X線回折

ここでは TiPd 合金 ($X_{Pd}=44\sim55$ mol%) の A_s 温度の熱処理依存性と結晶構造との対応を明らかにするため, 板状試料を用いたX線回折によって相の同定を行った. 特に, Ti 濃度過剰側 $X_{Pd}<50$ mol% の TiPd 合金の A_s 温度の Pd 濃度依存性に異なった挙動を与える二つの熱処理条件を取り上げた. 一つは Pd 濃度の減少と共にほぼ直線的に A_s 温度が低下する 1173 K, 14.4 ks 焼き鈍し水焼き入れであり, 他は $X_{Pd}\leq 48$ mol% の組成範囲で 800 K の一定の A_s 温度値を示す 1073 K, 18 ks 焼き鈍し水焼き入れである. 各々の熱処理での典型的なX線回折図形を Fig. 5~Fig. 7 に示す.

Fig. 5 は $T_q=1173$ K の試料のX線回折図形である. 図中の指数は, いずれも斜方晶に基づいている. $T_q=1173$ K の場合, $X_{Pd}=50$ mol% の試料では $a=0.2800$ nm, $b=0.4578$ nm, $c=0.4841$ nm の格子定数を有する斜方晶であり, すべての回折反射が TiPd 相の単一相として指数付けできる. また, Pd 濃度が 48 mol%, 46 mol%, 44 mol% と減少しても全体の回折反射が低角側に移行するのみで, TiPd 相以外の反射は認められない. 他方, Pd 濃度過剰側 $X_{Pd}>50$ mol% を見ると, 51 mol% Pd の回折図形は 50 mol% Pd のものと全く同じであるが, 52 mol% Pd では最強の (111) 反射の低角側すそに Ti_2Pd_3 相の (151) 反射が僅かに認められる. さ

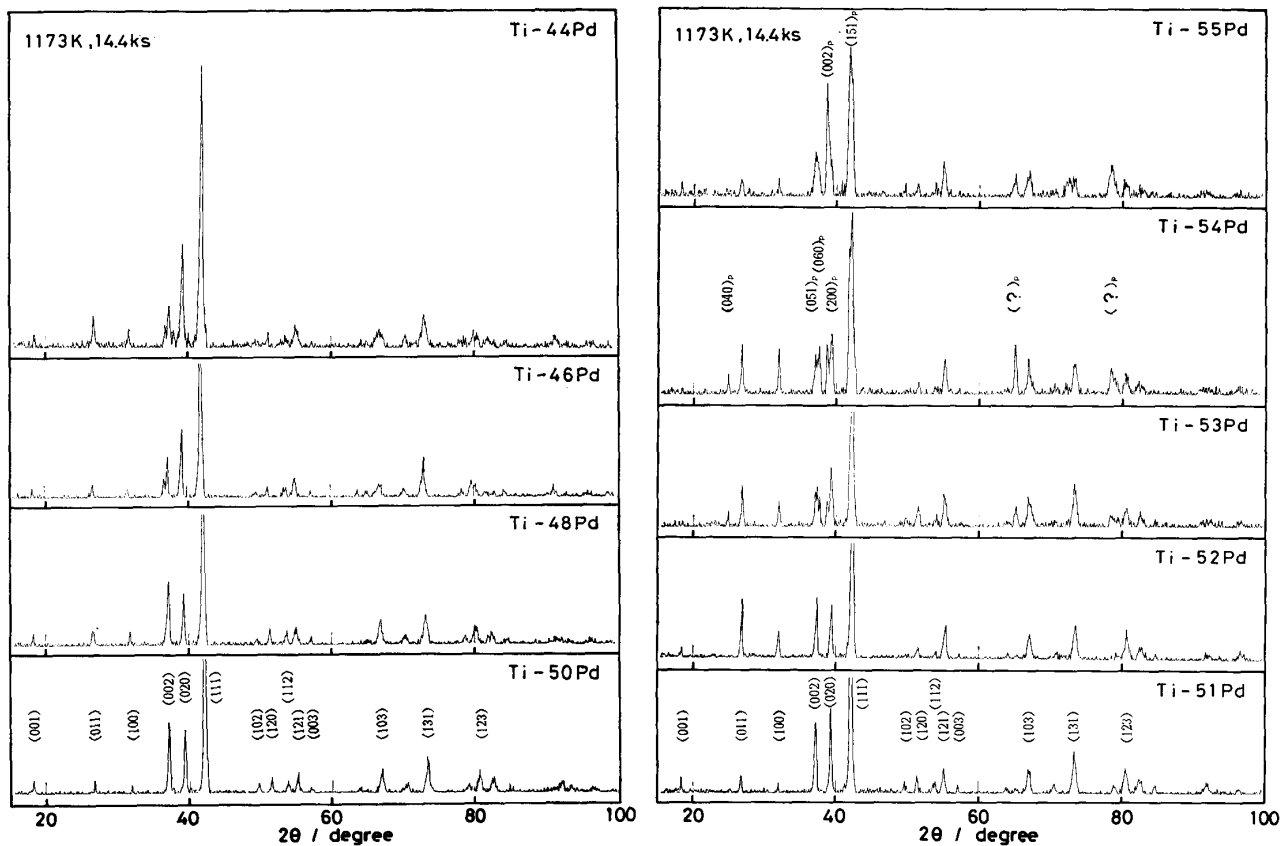


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the TiPd alloys annealed at 1173 K for 14.4 ks, using $CuK\alpha$.

らに、53 mol% Pd ではその反射が肩として現れ、外にも (002) 反射が明瞭に出現する。54 mol% Pd および 55 mol% Pd では TiPd 相と Ti_2Pd_3 相が共存状態であることが回折図形からはっきりしている。この Ti_2Pd_3 相について、Krautwasser ら⁹⁾ は単位格子に20個の原子を含む斜方晶 (格子定数 $a=0.4606$ nm, $b=1.4329$ nm, $c=0.4643$ nm) であると報告している。本実験での Ti_2Pd_3 相は、斜方晶を適用すると、 $X_{\text{Pd}}=55$ mol% の試料で格子定数は $a=0.4634$ nm, $b=1.4329$ nm, $c=0.4651$ nm となり、Krautwasser らの結果と良い一致を示している。

一方、Fig. 6 および Fig. 7 は $T_q=1073$ K の試料の X 線回折図形である。図中の指数は、 $X_{\text{Pd}}=44$ mol% では正方晶、 $X_{\text{Pd}}=48, 50, 55$ mol% では斜方晶に基づいている。 $T_q=1073$ K の熱処理の試料の場合、 $X_{\text{Pd}}=48\sim 51$ mol% で TiPd 相の単一の回折図形を呈しているが、 $X_{\text{Pd}}=44\sim 47$ mol% の組成範囲では Ti_2Pd 相が共存しており、しかも、Pd 濃度の減少と共に Ti_2Pd 相の回折反射の強度が増大している。その Ti_2Pd 相は $X_{\text{Pd}}=44$ mol% の試料を例にとると、格子定数は $a=0.3097$ nm, $c=1.0080$ nm の正方晶であり、Nevitt ら¹⁰⁾ の結果 ($a=0.3090$ nm, $c=1.0054$ nm) とほぼ一致している。また、 $X_{\text{Pd}}\geq 52$ mol% では $T_q=1173$ K の熱処理の場合と同様の回折図形が得られている。すなわち、 Ti_2Pd_3 相が共存し、かつ、Pd 濃度の増加と共に Ti_2Pd_3 相の回折反射の強度が増している。

Fig. 8 には $T_q=1173$ K および $T_q=1073$ K の熱処理によって得られた TiPd 相の格子定数をそれぞれ○印、●印によって示した。図より明らかなように、 $X_{\text{Pd}}>50$ mol% では熱処理温度にか

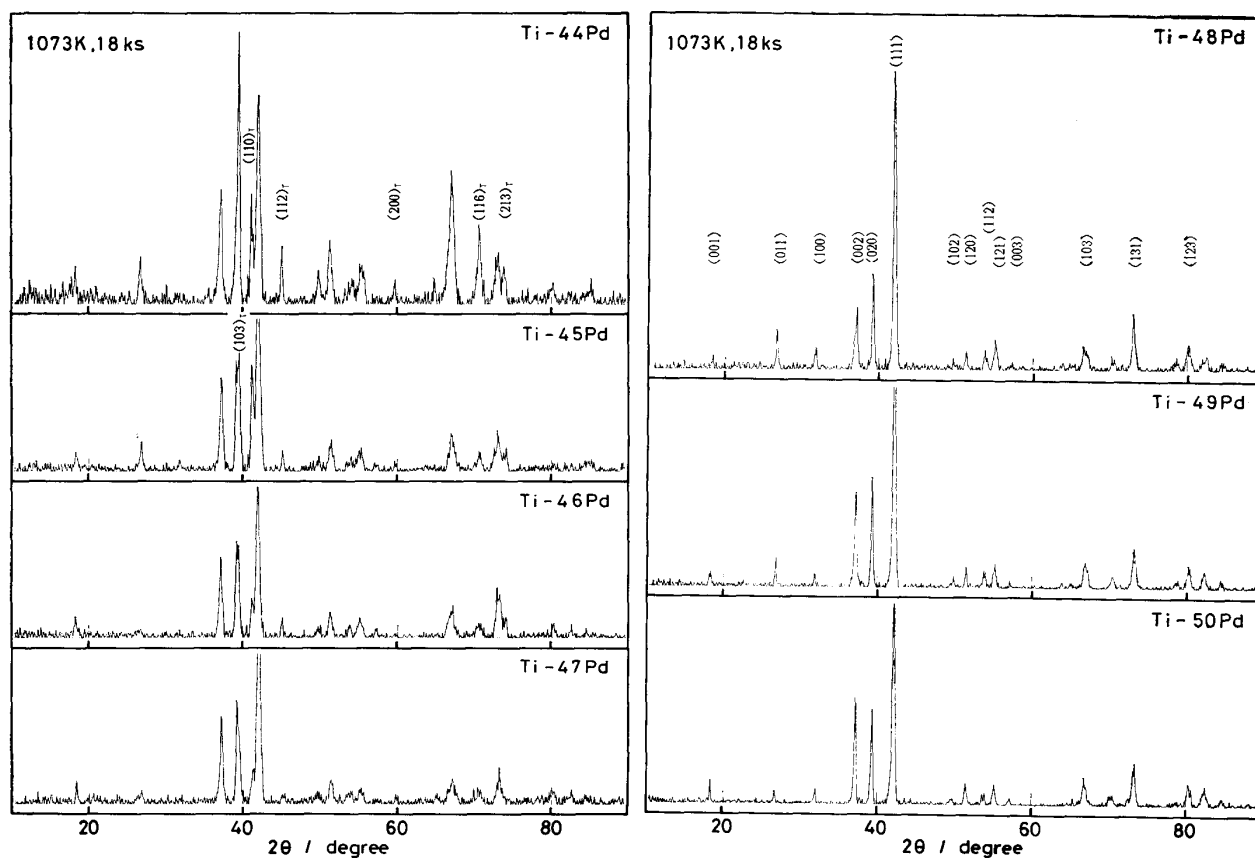


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the TiPd alloy ($X_{\text{Pd}} \leq 50$ mol%) annealed at 1073 K for 18 ks, using $\text{CuK}\alpha$.

9) Krautwasser, P.; Bhan, S.; Schubert, K.: Z. Metallkd., **59** (1968), 724.

10) Nevitt, M. V.; Downey, J. W.: Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 195.

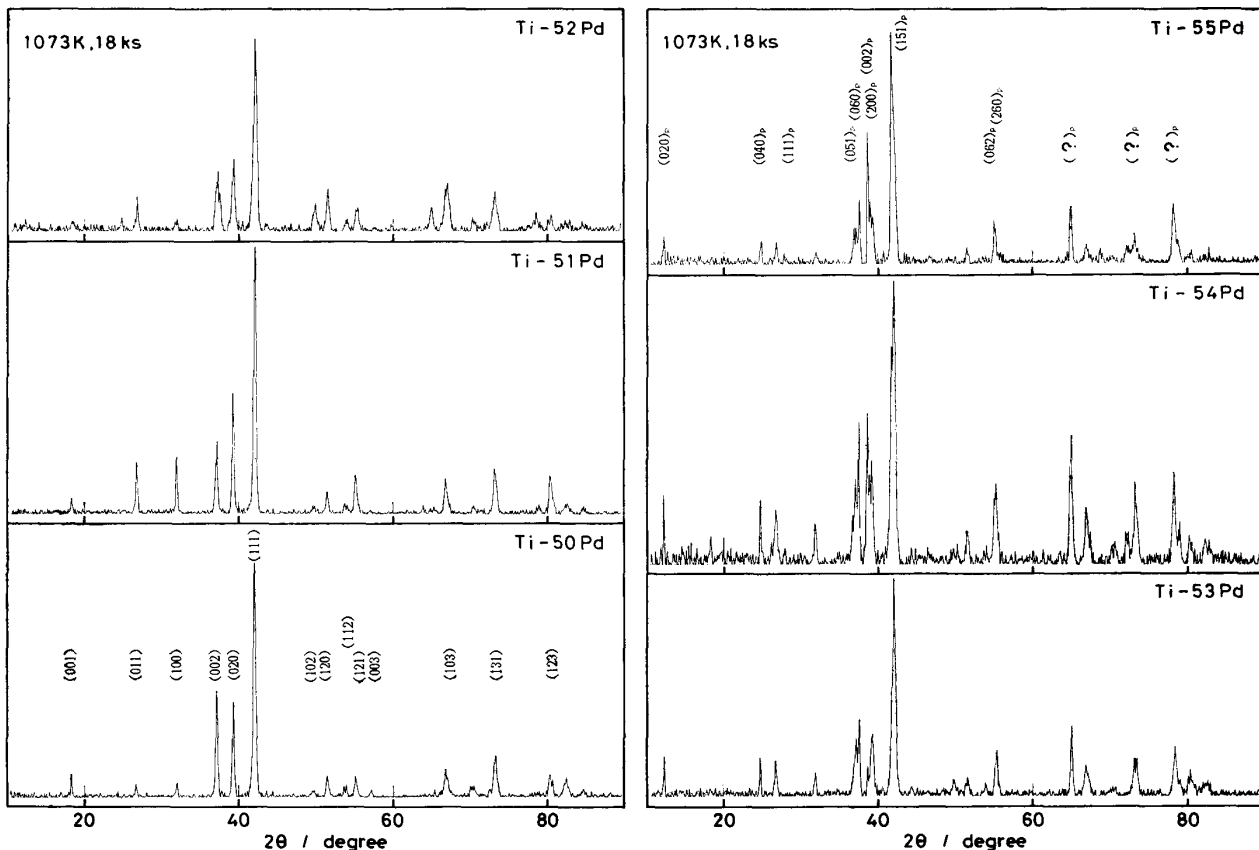


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the TiPd alloys ($X_{Pd} \geq 50 \text{ mol}\%$) annealed at 1073 K for 18 ks, using $\text{CuK}\alpha$.

かわらず各々の格子定数は変化しない。 $X_{Pd} \leq 50 \text{ mol}\%$ では $T_q = 1173 \text{ K}$ では Pd 濃度の減少と共に直線的に格子定数 a, b は増大しているものの、格子定数 c は一定である。また、 $T_q = 1073 \text{ K}$ になると $X_{Pd} \leq 47 \text{ mol}\%$ では、格子定数 c にばらつきが見られるものの、各々の格子定数は一定になる。以上の事から、DSC 測定によって得られた A_s 温度の挙動は X 線回折図形および格子定数の組成依存性に対応していることが明かである。すなわち、TiPd 相が単独で存在する場合には A_s 温度は Pd 濃度の増加と共に上昇し、TiPd 相が Ti_2Pd 相あるいは Ti_2Pd_3 相と共存するときは組成に依存せずに一定値を示す。

3. 3 密度測定

1173 K, 14.4 ks 焼き鈍し水焼き入れした TiPd 合金の 289 K におけるマルテンサイト相状態での密度の測定結果を、計算値と併せて Fig. 9 に示す。図中の○印が実測値である。また、◆印と◇印は、B19 型構造の適用と 1173 K, 14.4 ks 焼き鈍し焼き入れ材の室温における X 線回折によって得た TiPd 相の格子定数を用い、それぞれ、非化学量論組成における置換型欠陥構造および空孔型欠陥構造のモデルに対して得た計算値である。 $X_{Pd} > 50 \text{ mol}\%$ の組成範囲では、X 線回折の結果で述べたように TiPd 相と Ti_2Pd_3 相の共存状態であるので、計算密度値の図示を省略した。図より明らかなように、 $X_{Pd} = 44 \sim 50 \text{ mol}\%$ の非化学量論組成範囲における TiPd 相の欠陥構造は置換型であると断定することができる。また、 $X_{Pd} = 50 \text{ mol}\%$ を境に実測密度の傾斜、すなわち、組成依存性が異なっており、このことも $X_{Pd} = 50 \text{ mol}\%$ が TiPd 相の相境界であることと対応している。なお、 $X_{Pd} > 50 \text{ mol}\%$ の実測値を Pd 濃度の二次関数によって $X_{Pd} = 60 \text{ mol}\%$ に外挿した場合、密度は $\rho = 9.000 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ となる。Krautwasser ら⁹⁾ の格子定数さら

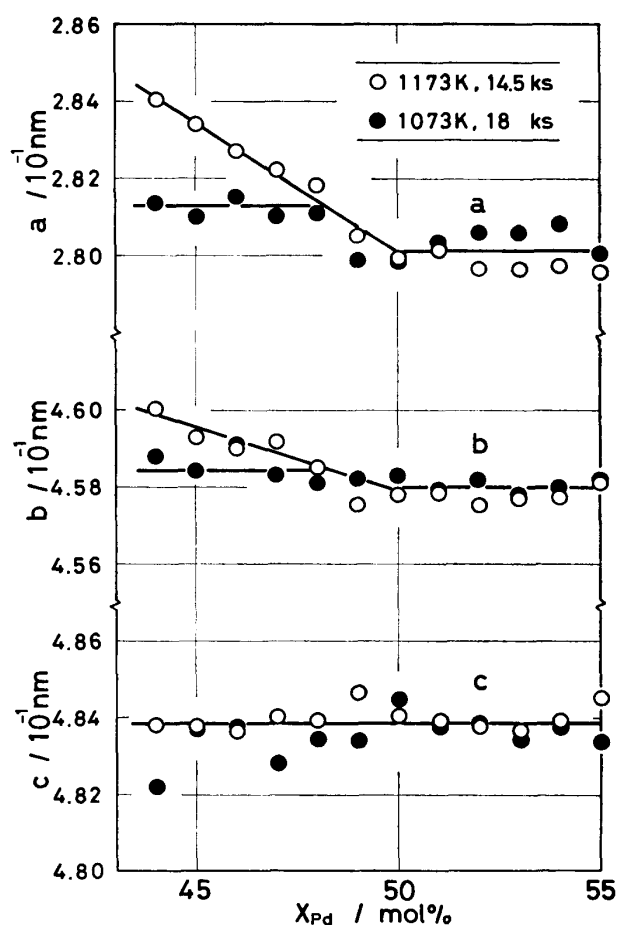


Fig. 8 Effect of annealing-temperature on lattice parameters of the TiPd phase measured at room temperature in the TiPd alloys.

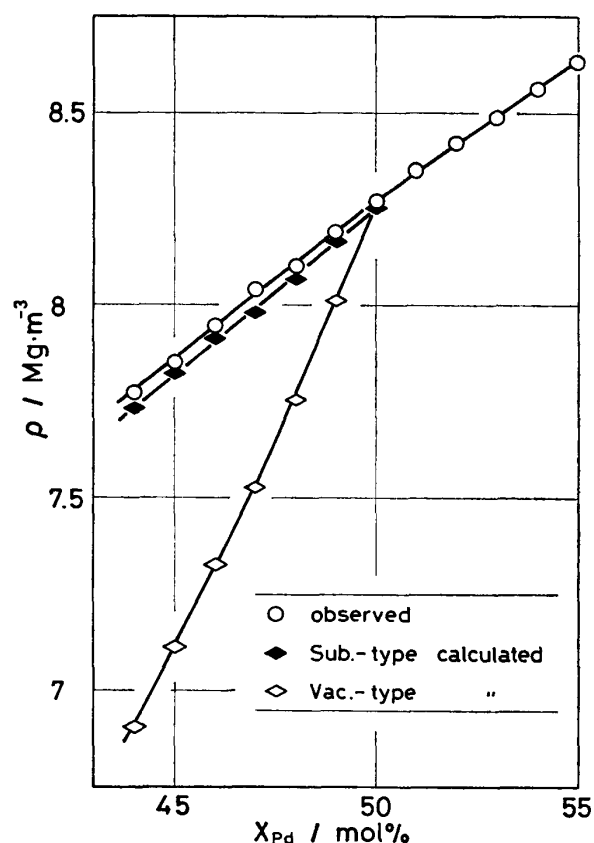


Fig. 9 Variation of densities with Pd concentration in the TiPd alloys, comparing the measured densities with calculated ones for substitution-type and vacancy-type defect structures.

に Ti_2Pd_3 相が単位格子に20個の原子 (Ti 原子8個, Pd 原子12個) を含むと仮定して Ti_2Pd_3 相の密度を算出してみると, 計算密度は $\rho = 8.996 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ となり, 外挿値と良い一致を示す。

4. 考 察

4. 1 TiPd 相の相境界

Fig.1 と Fig.3 に示した TiPd 合金の A_s 温度の焼き鈍し温度と Pd 濃度の依存性および X 線回折の結果から, TiPd 相の相境界の同定を試みる. なお, M_s 温度は, 後述するように, 測定中の焼き鈍しの効果を強く受けるので, 相境界の同定の参考にはならない。

まず, $X_{\text{Pd}} \geq 50 \text{ mol}\%$ の試料から高 Pd 側の相境界を見る. 1073 K および 1173 K 焼き鈍し材の X 線回折図形では, 50 mol% と 51 mol% Pd の試料を除いて TiPd 相と Ti_2Pd_3 相の共存状態を示していることから, TiPd 相と (TiPd 相 + Ti_2Pd_3 相) の相境界は 51 mol% Pd と 52 mol% Pd の間にあると考えられる. しかし, 格子定数は $X_{\text{Pd}} \geq 50 \text{ mol}\%$ ではほぼ一定値を示すこと, あるいは, A_s 温度をみると, 焼き鈍し温度 ($T_q = 773 \sim 1173 \text{ K}$) および Pd 濃度 ($X_{\text{Pd}} \geq 50 \text{ mol}$) に依存せず, $A_s = 845 \pm 5 \text{ K}$ の値の一定値をとることから, むしろ, 本実験での焼き鈍し温度における TiPd 相と (TiPd 相 + Ti_2Pd_3) 相の相境界は何れも 50.0 mol% Pd であると見なすべきである。

次に $X_{\text{Pd}} < 50 \text{ mol}\%$ の試料より低 Pd 側の相境界を決定する. まず, 1173 K および 1073 K の X 線回折図形と格子定数の Pd 濃度依存性より, 各々の相境界は, 1173 K では 44 mol% Pd

以下であり, 1073 K では 47 mol% と 48 mol% Pd の間にあることが分かる. 一方, Fig. 3 に示した A_s 温度の Pd 濃度依存性を見ると, 1113 K 焼き鈍し材では $X_{Pd} \leq 46.6$ mol% で, 1073 K 焼き鈍し材では $X_{Pd} \leq 47.8$ mol% で, また, 973 K 焼き鈍し材では $X_{Pd} \leq 49.0$ mol% の範囲でそれぞれ一定の A_s 温度をとる. 特に, 1073 K 焼き鈍し材について X 線回折の結果と良く一致する事から, これらの Pd 濃度値が各々の焼き鈍し温度での TiPd 相の低 Pd 濃度側の相境界であると断定することができる. さらに, Fig. 1 に示した A_s 温度の焼き鈍し温度依存性を見ると, $X_{Pd} = 46$ mol%, 47 mol% および 48 mol% の試料では, それぞれ, $T_q \geq 1143$ K, $T_q \geq 1103$ K, $T_q \geq 1063$ K の焼き鈍し温度範囲で一定の A_s 温度を示すことから, これらの温度もまた各々の組成での相境界である. 以上のように, TiPd 相の低 Pd 濃度側の相境界, すなわち, TiPd 相と (TiPd 相 + Ti₂Pd 相) の相境界を求めることができる. その結果を Eremenko²⁾ の状態図と共にまとめて Fig. 10 に示す. 従来の報告が 1473 K 以下の濃度で 47~53 mol% Pd の非化学量論組成幅を有しているのに対して, 本実験では 973 K の温度で 49.0~50.0 mol% Pd と狭まっている. また, 973 K 以上の温度では, 低 Pd 濃度側の相境界が 1103 K, 1143 K の温度でそれぞれ 47.0 mol% Pd, 46.0 mol% Pd となって温度の上昇と共に広がる. 一方, 高 Pd 濃度側の相境界は 50.0 mol% Pd で, 温度に影響されないのが特徴である.

現在, 形状記憶合金として実用化されている TiNi 合金の TiNi 相の相境界は, Wasilewski¹¹⁾ の状態図によれば, 773 K 以下では化学量論組成の TiNi 相のみが存在し, また, 温度が高いとき, 低 Ni 濃度側では 1298 K の温度まで 50.0 mol% Ni で Ti₂Ni 相と平衡し, 高 Ni 濃度側では高温化に伴い非化学量論組成幅を増しながら, Ti₂Ni₃ 相, TiNi₃ 相と平衡する. また最近, 450 K 以下の温度で Ti₃Ni₄ 相の存在も確認されている¹²⁾. これらの Ni 過剰側の金属間化

化合物は, 例えば, 変態温度の調整, 二段変態あるいは全方位形状記憶効果の導出等に効果があり, TiNi 合金の応用上重要な役割を果たしている. しかしながら, Ti-Ni 系における Ti₃Ni₄ 相に類似する Ti₃Pd₄ 相は, 1173 K, 1073 K 焼き鈍し水焼き入れ材の TiPd 合金の X 線回折図形には認められず, 他の熱処理でも A_s 温度の挙動が 1173 K や 1073 K のものとはほぼ等しいことから, Ti-Pd 系には存在しないと考えられる. この様に, TiPd 相の高 Pd 側の相境界が 1173 K まで立ち立がっていること, Ti₃Pd₄ 相が存在しないこと等が Ti-Ni 系と著しく異なる.

4. 2 変態履歴温度

本実験の DSC 測定では 10 K/min の昇温速度で加熱を行い A_s 温度を求め, X 線回折の結果と対応することによって, 上述の相境界を求めた. そこでは室温から A_s 温度に達するまでの相分解は無視している. しかしながら, Fig. 3 の $X_{Pd} < 50$ mol% の組成範囲における A_s 温度の変化を見

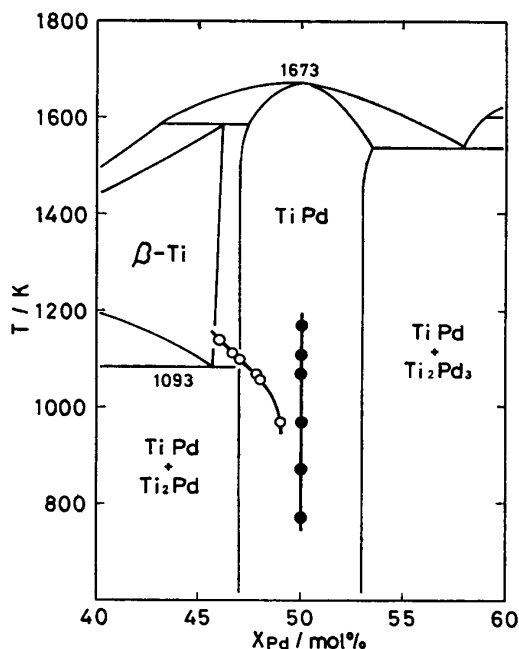


Fig. 10 Partial phase diagram of the Ti-Pd system: ○ and ● show phase boundaries obtained between TiPd and (TiPd + Ti₂Pd) and between TiPd and (TiPd + Ti₂Pd₃), respectively.

11) Wasilewski, R. J.; Butler, S. R.; Hanlon, J. E.; Worden, D.: Met. Trans., 2 (1971), 229.

12) Tadaki, T.; Nakata, Y.; Shimizu, K.; Otsuka, K.: Trans. JIM, 27 (1986), 731.

ると、焼き鈍し温度が $T_q \leq 873$ K の低い温度になると、 A_s 温度は Pd 濃度の増加と共に上昇を示し、右肩上がりの傾向を持つようになって、焼き鈍し温度での相境界に相当する Pd 濃度は一義的には定まらない。この原因は、焼き鈍し温度の低下によって A_s 温度が上昇し、相境界に接近するため、DSC 測定の昇温過程における A_s 温度直前付近での組織の分解を無視できない事によるものと推定される。なぜなら、Fig. 10 の本研究で求めた TiPd 相の低 Pd 濃度側の境界は 973 K 以下の温度では図示していないが、温度の低下と共に 973 K 以下の温度でも高 Pd 濃度側に僅かながら移行していると見なせる。このことは、 $T_q \leq 873$ K の低温で焼き鈍し処理した場合、高 Pd 濃度の試料ほど相分解を起こし易く、また、相分解によって生成する TiPd 相の Pd 濃度も大きいことを意味しており、上述した Fig. 3 における A_s 温度が右肩上がりの傾向を示すことと一致している。以上のように、 $X_{Pd} < 50$ mol% の組成の試料を $T_q \leq 873$ K で焼き鈍し処理した場合には、測定中の相分解を無視することができなく、 A_s 温度も測定中に焼き戻しの影響を受けていることが分かる。

一方、Fig. 1 と Fig. 2 あるいは Fig. 3 と Fig. 4 を比較すると分かるように、低 Pd 濃度の試料を高温で焼き鈍した場合 M_s 温度が高温側に移行していることから、 A_s 温度から M_s 温度の測定の際に試料が焼き鈍しを受けていると考えられる。Fig. 11 には、773~1173 K の温度範囲で焼き鈍し水焼き入れした TiPd 合金の変態履歴温度 (A_s - M_s) を Pd 濃度に対して示し、測定中の焼き鈍しの効果を見た。図中、1173 K 焼き鈍し材の $X_{Pd} = 44, 45$ mol% の試料の (A_s - M_s) 値は約 -70 K になるので省略している。

Pd 濃度過剰側の TiPd 合金では DSC 測定中の最高温度は約 950 K であるが、図より明らかなように、若干焼き鈍し温度の影響が認められるものの (A_s - M_s) 値がほぼ 40 K の変態履歴温度を有していると見なせ、Fig. 10 の TiPd 相の高 Pd 濃度側の相境界がまっすぐ立ち上がっている事実と一致している。一方、 $X_{Pd} < 50$ mol% の TiPd 合金では焼き鈍し温度が高くなるに従い、かつ、Pd 濃度が小さくなるにつれて変態温度履歴は少なくなっている。特に、 $T_q = 1173$ K および $T_q = 1113$ K の $X_{Pd} = 44, 45, 46$ mol% の試料では A_s 温度と M_s 温度が逆転している。これらの事実、TiPd 相が DSC の測定中に $Ti_2Pd + TiPd$ に相分解を起こし TiPd 相中の Pd 濃度が増加して、降温中に M_s 温度の上昇をもたらしたものであると言える。本実験での DSC 測定中の最高到達温度は一定でないため詳細な検討は無理であるが、 $T_q = 1113$ K での $X_{Pd} \leq 46$ mol% の TiPd 合金を例にとると、(A_s - M_s) 値は $X_{Pd} \geq 50$ mol% のものに比較して約 45 K 減少している。変態履歴温度が Pd 濃度に依存しないとすると、 A_s 温度の測定後 M_s 温度の測定までの間に、 A_s

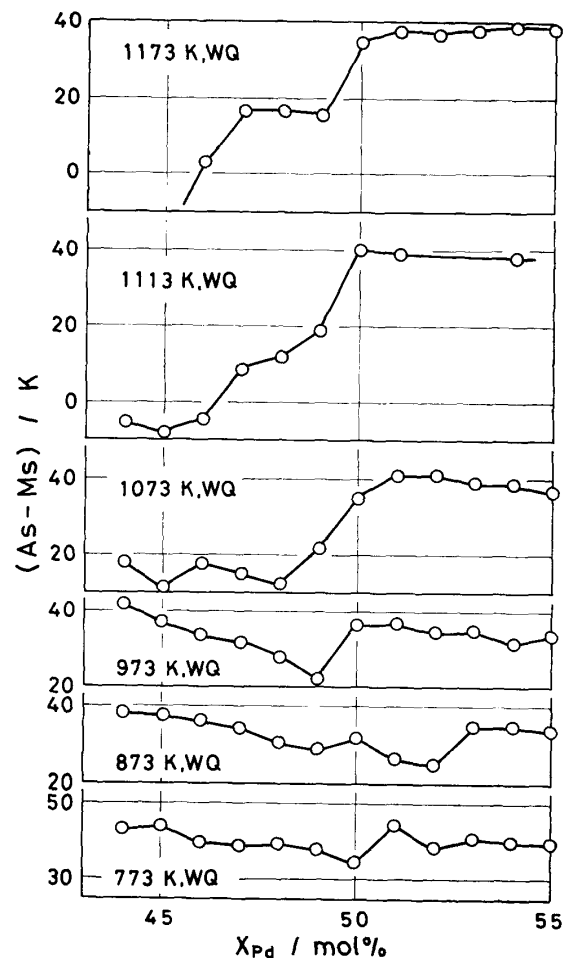


Fig. 11 Composition dependence of the transformation hysteresis (A_s - M_s) in the TiPd alloys.

温度が約 45 K 上昇したことになる。大雑把にみて、これらの試料の DSC 測定中の最高温度を 950 K とすると、この温度は TiPd 相の 49.0 mol% Pd の相境界に当たっている。従って、相分解によって生じた 49.0 mol% Pd の TiPd 相の A_s 温度は、熱処理温度にもよるが、Fig. 3 に示すように $A_s=833\sim 848$ K の値を取り、 $T_q=1113$ K の時の $X_{Pd}\leq 46$ mol% の A_s 温度 ($A_s=765$ K) に比較して 68~83 K の上昇になる。両者は約 45 K と約 75 K で一致はしないが、DSC 測定中に受ける焼き戻しが必ずしも平衡状態にはないことから、TiPd 相が相分解を起こし、高 Pd 濃度の TiPd 相が新たに生成したと考えるのが妥当なものであることを意味している。

以上のように、室温近傍の変態温度を有する TiNi 合金では問題にならなかった逆変態中の相分解が $X_{Pd}<50$ mol% の組成の TiPd 合金で生じ、高温用形状記憶材として TiPd 合金を使用する場合には注意を要する。

4. 3 TiPd 相の欠陥構造

変態温度の測定、X線回折および密度測定から、Donkersloot と Van Vucht⁸⁾ の得た TiPd 相の Pd 濃度過剰側 $X_{Pd}>50$ mol% における変態温度の挙動、すなわち、Pd 濃度の増加と共に A_s 温度が低下すると言う報告は、 $X_{Pd}>50$ mol% の組成では TiPd 相+Ti₂Pd₃ 相の二相共存状態であることおよび A_s 温度が熱処理に依存せず一定であると言う事実から、誤りであることが判明した。従って、TiPd 合金の Pd 濃度過剰側における欠陥構造の同定は、議論の対象にはならない。

Fig. 10 に示したように、TiPd 相は高 Ti 濃度側に非化学量論組成幅を有し、置換型の欠陥構造を形成する。B2 型の規則相は Al 濃度過剰側の NiAl 相が空孔型欠陥構造をとる例¹³⁾を除いて、一般的に置換型を形成する。室温付近の温度でマルテンサイト変態を起こす TiNi 相も TiPd 相と同様に置換型の欠陥構造を持つ¹⁴⁾。しかしながら、TiPd 相と TiNi 相を比較した場合、一方は高 Ti 濃度側に、他方は低 Ti 濃度側に非化学量論組成幅を示すことは注目すべき事である。この点を明らかにするためには、金属間化合物の相の安定性に立ち入った取り扱いが必要であることから、ここでは議論しない。

5. 結 言

等原子比近傍の TiPd 合金を用い、変態温度に及ぼす熱処理の影響、TiPd 相の相境界等を調べ、以下の結論を得た。

- (1) TiPd相は 973 K の温度で 49.0~50.0 mol% Pd の非化学量論組成幅を有する。また、973 K 以上の温度では、低 Pd 濃度側の相境界が広がるのに反し、高 Pd 濃度側のそれはまっすぐ立ち上がっている。
- (2) $X_{Pd}>50$ mol% の TiPd 合金の A_s 温度は、焼き鈍し温度にかかわらず 848 ± 5 K で、Pd 濃度に依存しない一定の値を示す。
- (3) $X_{Pd}\leq 50$ mol% の TiPd 合金では、焼き鈍し温度が 1173 K と高い場合、1 mol% Pd 当たり約 25 K の割合で A_s 温度は Pd 濃度の増加と共に直線的に上昇する。一方、焼き鈍し温度が低下して、(Ti₂Pd 相+TiPd 相) の共存状態が出現する組成の TiPd 合金では、 A_s 温度は一定値を示し、かつ、焼き鈍し温度の低温化と共にその A_s 温度は上昇する。しかし、焼き鈍し温度が 873 K 以下の試料では、DSC 測定中に焼き戻しの効果を受け一定値を示さなくなる。
- (4) 非化学量論組成における TiPd 相の欠陥構造は置換型である。

本研究の遂行に当たり、吉田工業㈱には TiPd 合金の原料の一部を御提供頂いた事を記し、深く感謝の意を表します。

13) Bradley, A. J.; Taylor, A.: Proc. R. Soc., A159 (1937), 56.

14) 守護嘉朗, 花田修治, 本間敏夫: 選研集, 41 (1985), 23.